

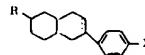
(54) PARTIALLY REDUCED BIS(1-NAPHTHALENE DERIVATIVE

(11) 59-141527 (A) (45) 3.1984 (19) JP

(21) Appl. No. 58-15248 (22) 1.2.1983

(71) CHISSO K.K. (72) SHIGERU SUGIMORI(3)

(51) Int. Cl<sup>3</sup>. C07C25/22, C07C43/192, C09K3/34//G02F1/13, G09F9/00

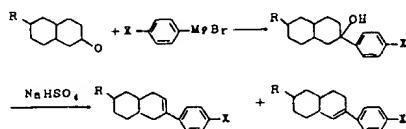


**NEW MATERIAL:** A 2-substituted-6-(4-halogenophenyl)octahydronaphthalene of the formula (R is H, 1-10C alkyl or alkoxy; X is F or Cl).

**EXAMPLE:** 2-Propyl-6-(4-fluorophenyl)-1,1a,2,3,4,4a,7,8-octahydronaphthalene.

USE: Useful as one component in liquid crystal compositions, having a relatively high clear point and small optical anisotropic value ( $\Delta n$ ), capable of reducing the driving voltage of liquid crystals, and applicable to display cells.

**PREPARATION:** As shown in the reaction formulas, a 2-substituted-decalin-6-one is reacted with a 4-halogenophenylmagnesium bromide to give a 2-substituted-6-(4-halogenophenyl)decalin-6-ol, which is then dehydrated in the presence of potassium hydrogensulfate as a catalyst to afford the aimed compound of the formula.



(54) METHOD FOR CONCENTRATING AQUEOUS SOLUTION OF ETHANOL

(11) 59-141528 (A) (43) 14.8.1984 (19) JP

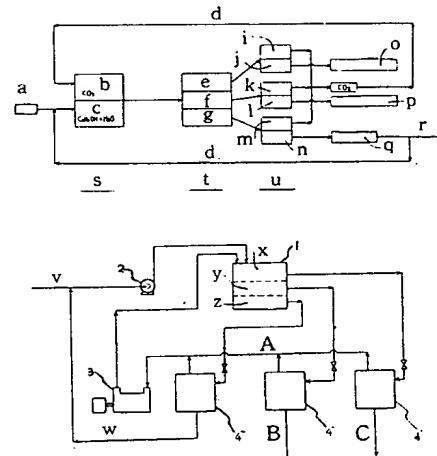
(21) Appl. No. 58-14499 (22) 2.2.1983

(71) MITSUBISHI KAKOUKI K.K. (72) SHIYOUZABUROU SAITOU(2)

(51) INT. CL<sup>3</sup>, C07C31/08, C07C29/76

**PURPOSE:** To concentrate an aqueous solution of ethanol in a low concentration advantageously in respects of heat economy in a high degree even by one-stage extraction, by separating the aqueous solution of ethanol into three phases of vapor phase, light liquid phase and heavy liquid phase with gaseous carbon dioxide under a high pressure in a supercritical state or pseudocritical state as an extracting agent.

**CONSTITUTION:** Gaseous carbon dioxide under a high pressure in a supercritical state or pseudocritical state is dissolved in an aqueous solution of ethanol in an extraction tank 1 to develop three phases of vapor phase, light liquid phase and heavy liquid phase in the above-mentioned extraction tank 1, and the respective phases are then taken out of the extraction tank 1 and separated into flash tanks 4', 4" and 4"". The phases are then separated into the gaseous carbon dioxide and aqueous solution of ethanol, and the aimed aqueous solution of ethanol in a high concentration is obtained advantageously from the system of an aqueous solution of ethanol in a low concentration obtained by the fermentation method, etc. This method has the following advantages; The extracting agent is easily handled and separated from the aimed substance without requiring a large quantity of heat of good quality as in the distillation method, and the pressure is adjusted more easily and the concentration degree is higher than in the conventional liquid-liquid extraction method.



A: recycled gaseous carbon dioxide. B,C: concentrated aqueous ethanol. a: charging solution. b,i,k,m,x: vapor phase. c,j,l,n: liquid phase. d: circulation. e: vapor phase. f,y: light liquid phase. g,z: heavy liquid phase. o,p: concentrated aqueous solution of  $C_2H_5O$ . q: solution rich in  $H_2O$ . r: discarding. s: under low pressure. t: under high pressure. u: under reduced pressure. v: raw material aqueous ethanol. w: recycled aqueous ethanol.

#### (54) PRODUCTION OF RESORCIN

(11) 59-141530 (A) (43) 14.8.1984 (19) JP

(21) Appl. No. 58-15400 (22) 3.2.1983

(71) MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO K.K. (72) HIROAKI NAKAGAWA(2)

(51) Int. Cl<sup>3</sup>. C07C39/08, C07C37/08//B01J27/18

**PURPOSE:** To obtain resorcin in high yield, by decomposing m-diisopropylbenzene dihydroperoxide, obtained by oxidizing m-diisopropylbenzene, and containing an oxidation by-product with an acid in the presence of a heteropolyacid as a catalyst under specific conditions.

**CONSTITUTION:** m-Diisopropylbenzene dihydroperoxide, obtained by oxidizing m-diisopropylbenzene, and containing an oxidation by-product, e.g. m-(2-hydroxy-2-propyl)- $\alpha,\alpha$ -dimethylbenzyl hydroperoxide, is decomposed with an acid in the presence of a heteropolyacid, particularly molybdophosphoric acid, molybdsilicic acid, tungstophosphoric acid or tungstosilicic acid as an acid decomposition catalyst at 40~110°C, preferably about 50~100°C under refluxing conditions until the acid decomposition ratio becomes 92~99.5 equivalent %, preferably about 94~99 equivalent % to give the aimed resorcin in high yield.

⑨ 日本国特許庁 (JP)  
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開  
 昭57-54130

⑤Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号
C 07 C 13/47		7248-4H
43/18		7419-4H
43/188		7419-4H
49/323		7824-4H
49/35		7824-4H
49/792		7824-4H
49/84		7824-4H
61/13		7188-4H
61/15		7188-4H ※

⑬公開 昭和57年(1982)3月31日  
 発明の数 5  
 審査請求 未請求

(全 32 頁)

⑭水素化されたナフタレン類

⑮特 願 昭56-127672  
 ⑯出 願 昭56(1981)8月14日  
 優先権主張 ⑰1980年8月14日 ⑯スイス(C)  
 H) ⑰6130/80-4  
 ⑰發明者 アルトウール・ボラー  
 スイス国4102ビニンゲン・ベン

⑰出願人 エフ・ホフマン-ラ・ロシユ・  
 ウント・コンパニー・アクチエ  
 ングゼルシャフト  
 スイス国バーゼル・グレンツア  
 ーヘルストラッセ124-184  
 ⑰代理 人 弁理士 小田島平吉  
 最終頁に続く

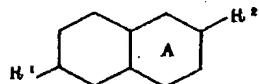
明細書

1 発明の名称

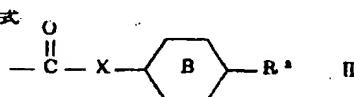
水素化されたナフタレン類

2 特許請求の範囲

1. 一般式



式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは第二の環とトランス結合しており；R<sup>1</sup>は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を表わし；R<sup>2</sup>はシアノ、炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



のエステル基を表わすかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を表わし；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を表わしそしてR<sup>2</sup>はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、或いは環Bはトランス-1,4一二重換されたシクロヘキサン環を表わし且つXは酸素を表わしそしてR<sup>2</sup>はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を表わし；そしてアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である。

の化合物。

2. 環Aが飽和されている特許請求の範囲

を表わす特許請求の範囲第7項記載の化合物。

## 1項記載の化合物。

3.  $R^1$  が式IIのエステル基を表わす特許請求の範囲第1項または2項記載の化合物。

4. 式IIのエステル基における環Bが芳香環である特許請求の範囲第3項記載の化合物。

5. 式IIのエステル基におけるXが酸素を表わす特許請求の範囲第3項または第4項記載の化合物。

6. 式IIのエステル基における $R^2$  がシアノまたは直鎖状のアルキル基、好ましくはシアノを表わす特許請求の範囲第3～5項のいずれかに記載の化合物。

7.  $R^2$  がシアノ、直鎖状のアルキル基または、環Aが飽和されている場合には、さらに直鎖状のアルコキシ基を表わす特許請求の範囲第1項または第2項記載の化合物。

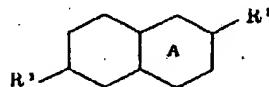
8.  $R^2$  がシアノまたは直鎖状のアルキル基

9.  $R^1$  が直鎖状のアルキル基を表わす特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の化合物。

10. 液晶混合物における成分としての特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物。

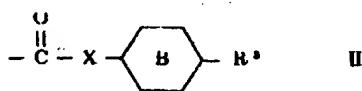
11. 少なくとも2種の成分を含有し、そのうちの少なくとも1成分が特許請求の範囲第1項記載の式Iの化合物である液晶混合物。

## 12. 一般式



式中、環Aは飽和されているかまたは芳香環であり、存在し得る飽和環Aは第二の環とトランス結合しており； $R^1$  は炭素原子1～11個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を表わし； $R^2$  はシアノ、炭

素原子1～11個を含む直鎖状のアルキル基、一般式

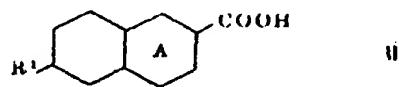


のエステル基を表わすかまたは、環Aが飽和されている場合には、さらに炭素原子1～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を表わし；式IIのエステル基において、環Bは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を表わしそして $R^2$  はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、或いは環Bはトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を表わし且つXは酸素を表わしそして $R^2$  はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルを表わし；そ

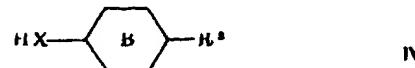
してアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である。

の化合物を製造するにあたり、

(a)  $R^2$  が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物を製造するためIC、一般式



式中、 $R^1$  及びAは上記の意味を有する、の化合物またはその反応性物質を一般式



式中、X、B及び $R^2$  は上記の意味を有する。

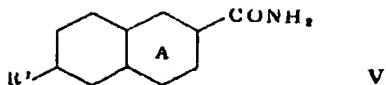
の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

(b)  $R^2$  がシアノを表わす式Iの化合物を製造するためIC、一般式

特開昭57-54130(3)

アルキル基を表わす式 I の化合物を製造するため

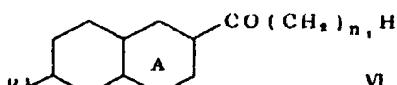
IV、一般式



V

式中、R<sup>1</sup> 及び A は上記の意味を有する、の化合物を脱水するか、

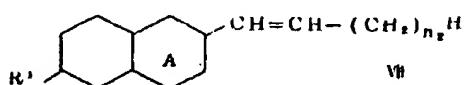
(c) R<sup>2</sup> が炭素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキル基を表わす式 I の化合物を製造するため IV、一般式



VI

式中、n<sub>1</sub> は 0 ~ 10 の整数を表わし、そして R<sup>1</sup> 及び A は上記の意味を有する、の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反応させるか、

(d) R<sup>2</sup> が炭素原子 2 ~ 11 個を含む直鎖状の

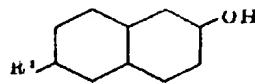


VII

式中、n<sub>2</sub> は 0 ~ 9 の整数を表わし、そして R<sup>1</sup> 及び A は上記の意味を有する、

の化合物を接触水素酸加するか、或いは

(e) 塩 A が飽和され、そして R<sup>2</sup> が直鎖状のアルコキシ基を表わす式 I の化合物を製造するため IV、一般式



VIII

式中、R<sup>1</sup> は上記の意味を有する、

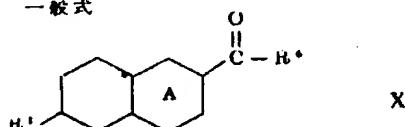
の化合物をエーテル化する

ことを特徴とする前記一般式 I の化合物の製造方

法。

1.3. 電子光学 (electro-optical) 目的のための特許請求の範囲第 1 塩配成の化合物の使用。

1.4. 一般式



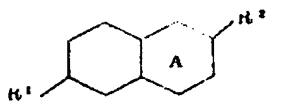
X

式中、塩 A は飽和されているかまたは芳香塩であり、存在し得る飽和塩 A は第二の塩とトランス結合しており、R<sup>1</sup> は炭素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を表わし、そして R<sup>2</sup> は水素、塩素、ヒドロキシもしくはアミノ基または炭素原子 1 ~ 10 個を含む直鎖状のアルキル基を表わす、

の化合物、

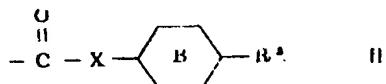
### 3 発明の詳細な説明

本発明は一般式



I

式中、塩 A は飽和されているかまたは芳香塩であり、存在し得る飽和塩 A は第二の塩とトランス結合しており；R<sup>1</sup> は炭素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキルまたはアルコキシ基を表わし；R<sup>2</sup> はシアノ、炭素原子 1 ~ 11 個を含む直鎖状のアルキル基、一般式



II

のエステル基を表わすかまたは、塩 A が飽和されている場合には、さらに炭素原子 1

～11個を有する直鎖状のアルコキシ基を表わし；式IIのエステル基において、環Rは芳香環であり且つXは酸素または硫黄を表わしそしてR<sup>1</sup>はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わすか、或いは環Rはトランス-1,4-二置換されたシクロヘキサン環を表わし且つXは酸素を表わし、そしてR<sup>1</sup>はシアノまたは炭素原子1～10個を含む直鎖状のアルキル基を表わし；そしてアルキル及び/またはアルコキシ基における炭素原子の総数は多くとも12個である、

の新規な水素添加されたナフタレンに関する。

また、本発明は式Iの化合物の製造方法、該化合物を含む液晶混合物並びに電子光学装置におけるその使用に関する。

本発明の範囲内において、「直鎖状のアルキル基」なる表現は、示した炭素原子の数に応じて、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル及びウンデシルを表わし、そして「直鎖状のアルコキシ基」なる表現は、該アルキルに対応して、メトキシ、エトキシ、ブロピルオキシ、ブチルオキシ、ベンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ノニルオキシ、デシルオキシ及びウンデシルオキシを表わす。

本発明によつて提供される化合物は液晶混合物における成分として特に価値あるものである。R<sup>1</sup>が式IIのエステル基を表わす式Iの化合物はそのもの自体が高度の液晶性である。式Iの他の化合物、即ちR<sup>1</sup>がシアノまたは直鎖状のアルキルもしくはアルコキシ基を表わす化合物はなかでも液晶混合物におけるドーピング(doping)剤とし

て適している。

シアノ基を含む式Iの化合物は誘電率の高さの正の異方性( $\epsilon_{11} > \epsilon_{22}$ 、但し $\epsilon_{11}$ は分子の継軸に沿つた誘電率を表わし、 $\epsilon_{22}$ はそれに垂直な誘電率を表わす)を示す。一方、R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>がアルキル基を表わす式Iの化合物は誘電率の小さな異方性のみを有している。

電場において、誘電率の正の異方性を有する液晶化合物及び混合物はそれ自体、電場の方向と平行にその最も大きい誘電率の方向で配向する。この効果はなかでも、ジエー・エツチ・ハイルマイアード(J. H. Heilmeyer)及びエル・エー・ザノニ(L. A. Zanoni)[*Applied Physics Letters* 13, 91 (1968)]により報告されている複数分子(embedded molecules)及び液晶分子間の相互作用[ゲスト-ホスト(guest-host)相互作用]に用いられる。誘電場配向の

更に重要な応用は、エム・シャット(M. Schadt)及びダブリュー・ヘルフリッヒ(W. Helfrich)[*Applied Physics Letters* 18, 127 (1971)]によつて発見された回転セル(rotation cell)並びに*Molecular Crystals and Liquid Crystals* 17, 355 (1972)に記載されたケル・セル(Kerr cell)である。

上記の電子光学回転セルは本質的に透明な電極を有するコンデンサーであり、その誘電率は $\epsilon_{11} > \epsilon_{22}$ であるネマティク(nematic)結晶から生じる。液晶の分子の継軸は電場のない状態ではコンデンサー・プレート間にねじれた状態で配列され、このねじれ構造(twisting structure)は分子の与えられた壁配向(wall orientation)によつて決定される。コンデンサー・プレートに電位を与えた際、分子はそれ自体が電場の

特開昭57-54130(5)

左 (smectic) 構造を有し、そして本化合物は表示装置において高解像度のコントラストを示す。

$R^1$  がシアル、アルキルまたはアルコキシを表わす式【1】の化合物はすぐれた化学的安定性及び低粘度を有している。従つて、それらは粘度、従つてまた液晶混合物の電子光学操作時間を改善する際に特に適している。更に、これらの化合物が高沸点（従来普通のドーピング剤と比較して）であることはあらかじめ決められた比において混合物の正確な製造を容易にする。その理由はこの場合に蒸発を極めて低レベルに保持し得るためである。

本発明における化合物は無色であり、そして高濃度のUV安定性を示す。その理由は本化合物が短波長を吸収し、そして更に小さな消光 (extinction) をもつためである。光学的異方性は分子構造に従つて異なる；一般に異方性は分子の不飽和部分が多くなればなるほど大きくなる。従つて、本

方向においてその軸に垂直（即ちプレートの面に垂直）、これによつて偏光はもはや誘電体において回転しない（液晶はプレートの面に対して単軸垂直になる）。この効果は可逆的であり、そしてコンデンサーの光学的透過率を電気的に調節するためによつて用いることができる。

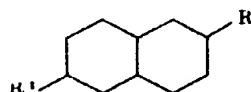
本発明によつて提供される化合物は、誘電基の性質に応じて、誘電率の異なる異方性を示すために、加えて本化合物は使用する電子光学セルの混合物の閾値電位 (threshold potential) を調節するためによつて用いることができる。

また、 $R^1$  が式【1】のエステル基を表わす式【1】の化合物は、特に同様な低融点を有する公知のエステルと比較して、殊に大きなネマティック・メソファイズ (nematic mesophase) 範囲を示すことがわかつた。更に、本化合物は良好な化学的安定性、低粘度、容易な配向性及びヤヤスメティク

発明によつて提供される化合物の適当な選択により、混合物の光学的異方性を変えることができる、即ち、そのコントラストを与えたされたセルにおいて改善にことができる。

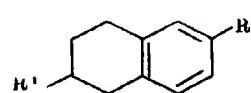
更に、本発明によつて提供される化合物は全て公知の液晶と良好な混和性を有している。

本発明によつて提供される式【1】の化合物は一般式



IA

のトランス-ステカリンまたは一般式



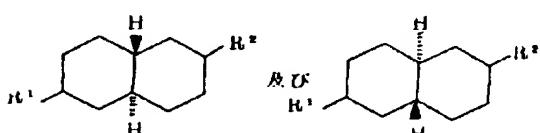
IB

式中、 $R^1$  及び  $R^2$  は上記の意味を有する、のテトラリン (1, 2, 3, 4-テトラヒドロナ

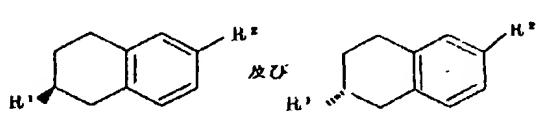
フタレン) である。

本発明によつて提供される化合物は少なくとも1つのキラール (chiral) 中心を含み、従つて光学的活性またはラセミ体混合物として存在し得る。

特記せぬ限り、以下に式【1】と称する化合物は一般にラセミ体として示す、即ち式



の化合物からなるラセミ体としての式【1】Aの化合物並びに式



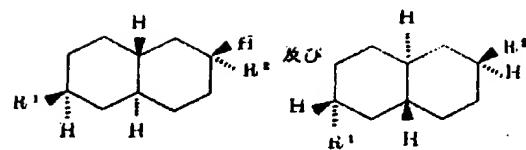
の化合物からなるラセミ体としての式【1】Bの化合物

物である。

記号(►)は置換基に対応する結合が上を指していること(図面の面の上:タ-1位側)、そして記号(▼)は置換基に対応する結合が下を指していること(図面の面の下:バ-1位側)を表わす。

本発明の範囲内において、また式I、ⅠA及びⅠBに代表される同族体を残りのデカリン類及びテトラリン類に対して用いることができる。

本発明に従つて製造される種々な化合物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルを基準にして、式ⅠAの化合物における置換基R<sup>1</sup>は赤道鍵の位置にあることが仮定される。置換基R<sup>1</sup>の位置は明らかにすることはできない。しかしながら、或デカリンエステルの明らかな液晶特性に基づき、置換基R<sup>1</sup>は赤道鍵の位置にあることが推定される。この推定が正しいならば、式ⅠAの化合物は式



式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は上記の意味を有する、の化合物からなるラセミ体であろう。しかしながら、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>が同一の意味を有する化合物は例外であり、その理由はこの場合に上記式の双方が同一であり、そして光学的不活性形に対応するからである。

式Ⅰに含まれる化合物の中で、ラセミ化合物が好ましい。

更に、式ⅠA及びⅠBの化合物の中で、式ⅠAの化合物が好ましい。更に、式Ⅰの化合物の中で、R<sup>2</sup>が式Ⅱのエステル基を表わす化合物が好ましい。式Ⅱの好ましいエステル基は環Rが芳香族で

あるもの、そしてXが酸素であるものであり、好ましい基R<sup>2</sup>はシアノ基及びアルキル基、特にシアノ基である。従つて特に好ましい液晶成分はトランス-デカリン-2-カルボン酸フェニルエステル、特にトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステルである。好ましいドーピング剤は、R<sup>2</sup>がシアノ基またはアルキル基、特にシアノ基を表わす式Ⅰの化合物である。式Ⅰの化合物において、R<sup>1</sup>によつて表わされる好ましい基はアルキル基である。R<sup>1</sup>またはR<sup>2</sup>によつて表わされる好ましいアルキル及びアルコキシ基は炭素原子1～8個を含むもの、特に炭素原子3～7個を含むものである。式Ⅱのエステル基においてR<sup>2</sup>で表わされるアルキル及びアルコキシ基の中で、炭素原子1～7個、特に炭素原子1～5個を含むものが好ましい。

次のものは式Ⅰの化合物の好ましい例である：

6-メチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-ブロビルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-オクチルトランス-デカリン-2-カルボン酸p-シアノフェニルエステル、  
6-メチルトランス-デカリン-2-カルボ

料號57-54130 (7)

シ酸 p-ブチルフェニルエステル、  
6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル、  
6-ブロビルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ブロビルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル、  
6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エチルフェニルエステル、

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル、  
6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブチルフェニルエステル、  
6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ヘキシルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メトキシフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メトキシフェニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-メトキシフェニルエステル、  
6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-エトキシフェニルエステル、  
6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブロビルオキシフェニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-ブロビルオキシフェニルエステル、

特顯昭57-54130 (8)

ポン酸 p-ブロビルオキシフエニルエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリ-2-カル  
ポン酸 p-ブロビルオキシフエニルエステル、  
6-ブロビルトランス-デカリ-2-カル  
ポン酸 p-ベンチルオキシフエニルエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリ-2-カル  
ポン酸 p-ベンチルオキシフエニルエステル、  
6-メトキシトランス-デカリ-2-カル  
ポン酸 p-シアノフエニルエステル、  
6-エトキシトランス-デカリ-2-カル  
ポン酸 p-シアノフエニルエステル、  
6-ブロビルオキシトランス-デカリ-2-  
カルポン酸 p-シアノフエニルエステル、  
6-ブチルオキシトランス-デカリ-2-  
カルポン酸 p-シアノフエニルエステル、  
6-ベンチルオキシトランス-デカリ-2-  
カルポン酸 p-シアノフエニルエステル、

6-ヘキシルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、  
6-ヘプチルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、  
6-オクチルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-シアノフェニルエステル、  
6-プロピルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ベンチルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-ヘプチルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-メチルフェニルエステル、  
6-プロピルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、  
6-ベンチルオキシートラヌードカリント-2  
-カルボン酸 p-プロピルフェニルエステル、  
6-ヘプチルオキシートラヌードカリント-2

カルボン酸 p-ブロビルフェニルエステル、  
6-ブロビルオキシートラヌス-デカリニ-2  
カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ベンチルオキシートラヌス-デカリニ-2  
カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ヘプチルオキシートラヌス-デカリニ-2  
カルボン酸 p-ベンチルフェニルエステル、  
6-ブロビルトランス-デカリニ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、  
6-ブチルトランス-デカリニ-2-カルボ  
ン酸 p-シアノフェニルチオエステル、  
6-ベンチルトランス-デカリニ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル  
6-ヘキシルトランス-デカリニ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、  
6-ヘプチルトランス-デカリニ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルチオエステル、

6-プロビルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ブチルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ベンチルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ヘキシルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ヘプチルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシルエステル、

6-ブロビルートランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシルエステル、

特開昭57-54130(8)

ポン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキ

ルエステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル  
ポン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ  
ルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル  
ポン酸トランス-4-メチル-1-シクロヘキシ  
ルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル  
ポン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ  
ルエステル、

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル  
ポン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ  
ルエステル、

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル  
ポン酸トランス-4-プロピル-1-シクロヘキ  
ルエステル、

6-プロピルトランス-デカリン-2-カル

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カル  
ボニトリル、

6-ベンチルオキシートランス-デカリン-2  
-カルボニトリル、

2-エチル-6-プロピルトランス-デカリ  
ン、

2-エチル-6-ベンチルトランス-デカリ  
ン、

2-エチル-6-ヘプチルトランス-デカリ  
ン、

2, 6-ジプロピルトランス-デカリン、  
2-ブチル-6-プロピルトランス-デカリ  
ン、

2-ベンチル-6-プロピルトランス-デカリ  
ン、

2-ベンチル-6-ブチルトランス-デカリ  
ン、

2, 6-ジベンチルトランス-デカリン、

2-ヘキシル-6-プロピルトランス-デカ  
リン、

2-ヘキシル-6-ベンチルトランス-デカリ  
ン、

2-ヘプチル-6-ブチルトランス-デカリ  
ン、

2-ヘプチル-6-ベンチルトランス-デカリ  
ン、

2-ブロピルオキシ-6-ブロピルトランス  
-デカリ、

2-ブロピルオキシ-6-ベンチルトランス  
-デカリ、

2-ブロピルオキシ-6-ヘプチルトランス  
-デカリ、

2-ブロピルオキシ-6-ヘプチルトランス  
-デカリ、

2-ベンチルオキシ-6-ブロビルトランス  
-デカリニン、  
2-ベンチルオキシ-6-ベンチルトランス  
-デカリニン、  
2-ベンチルオキシ-6-ヘプチルトラシス  
-デカリシ、  
2-ヘプチルオキシ-6-ブロビルトランス  
-デカリニン、  
p-シアノフェニル2-メチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-エチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル-2-ブロビル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ブチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ベンチル-1,2,3,

4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ヘキシル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ヘプチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-オクチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-メチルフェニル2-ブロビル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-メチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-メチルフェニル2-ヘプチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ブロビルフェニル2-ブロビル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ブロビルフェニル2-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ブロビルフェニル2-ベンチルオキシ-  
1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエー  
ト、  
p-ベンチルフェニル2-ベンチルオキシ-  
1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエー  
ト、  
p-メトキシフェニル2-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-エトキシフェニル2-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ブロビルオキシフェニル2-ベンチル-  
1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエー  
ト、  
p-エトキシフェニル2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
8-(p-シアノフェニル)2-ブロビル-

p-ブロビルフェニル2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ブチルフェニル2-ベンチル-1,2,3,  
4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ベンチルフェニル2-ブロビル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ベンチルフェニル-2-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ベンチルフェニル2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-ベンチルフェニル-2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ブロビルオキシ-1,  
2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ベンチルオキシ-1,  
2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-シアノフェニル2-ヘプチルオキシ-1,  
2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、  
p-メチルフェニル2-ベンチルオキシ-1,

特開昭57-54130 (11)

1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ヘキシル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

8-(p-シアノフェニル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

8-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-オキシ-6-ナフトエート、

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-ブロビル-1-シクロヘキシル)2-ブロビル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-ブロビル-1-シクロヘキシル)2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

(トランス-4-ブロビル-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-ナフトエート、

2-ブロビル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ブロビル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-6-

ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ヘキシル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-シアノ-1-シクロヘキシル)2-エトキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ブロビル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

(トランス-4-メチル-1-シクロヘキシル)2-ブチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

6-ナフトエート、

-6-ナフトニトリル、

2-ベンチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

-6-ナフトニトリル、

2-ヘプチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

-6-ナフトニトリル、

2-ベンチルオキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-

-6-ナフトニトリル、

2, 6-ジブロビル-1, 2, 3, 4-テトラ

ヒドロ-6-ナフタレン、

2-ブロビル-6-ベンチル-1, 2, 3, 4

-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2-ブロビル-6-ヘプチル-1, 2, 3, 4

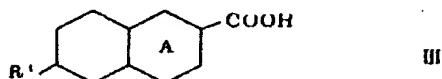
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、

2, 6-ジベンチル-1, 2, 3, 4-テトラ

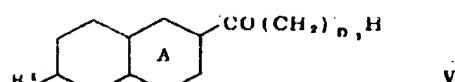
ヒドロ-6-ナフタレン、

2-ベンチル-6-ヘプチル-1,2,3,4  
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、  
2-ヘプチル-6-プロピル-1,2,3,4  
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、  
2-ヘプチル-6-ベンチル-1,2,3,4  
-テトラヒドロ-6-ナフタレン、  
2-プロピルオキシ-6-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフタレン、  
2-ベンチルオキシ-6-ベンチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフタレン。

式Iの化合物は、本発明に従えば  
(a) R<sup>1</sup> が式IIのエステル基を表わす式Iの化  
合物を製造するためには、一般式

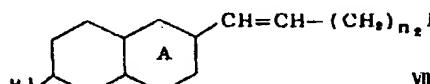


式中、R<sup>1</sup> 及びAは上記の意味を有する、



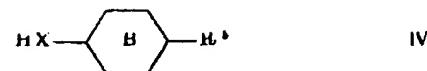
式中、n<sub>1</sub> は0～10の整数を表わし、そ  
してR<sup>1</sup> 及びAは上記の意味を有する、  
の化合物を塩基の存在下においてヒドラジンと反  
応させるか、

(d) R<sup>1</sup> が炭素原子2～11個を含む直鎖状の  
アルキル基を表わす式Iの化合物を製造するため  
には、一般式



式中、n<sub>2</sub> は0～9の整数を表わし、そ  
してR<sup>1</sup> 及びAは上記の意味を有する、  
の化合物を接触水素添加するか、或いは

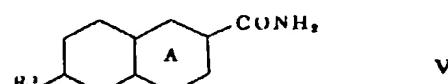
の化合物またはその反応性誘導体を一般式



式中、X、R<sup>2</sup>及びR<sup>1</sup>は上記の意味を有す  
る、

の化合物またはその適当な塩でエステル化するか、

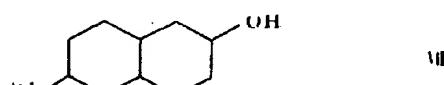
(b) R<sup>2</sup> がシアノを表わす式Iの化合物を製造  
するためには、一般式



式中、R<sup>1</sup> 及びAは上記の意味を有する、  
の化合物を脱水するか、

(c) R<sup>2</sup> が炭素原子1～11個を含む直鎖状の  
アルキル基を表わす式Iの化合物を製造するため  
には、一般式

(e) 署Aが飽和され、そしてR<sup>2</sup> が直鎖状のア  
ルコキシ基を表わす式Iの化合物を製造するため  
には、一般式



式中、R<sup>1</sup> は上記の意味を有する、  
の化合物をエーテル化する  
ことによつて製造することができる。

式IVの化合物またはその反応性誘導体、例えば  
無水物または酸ハライドの式IVの化合物またはそ  
の適当な塩、例えばナトリウム塩によるエステル  
化はそれ自体公知の方法において行うことができる。  
式IVの塩と式IVの化合物との反応は不活性有  
機酸塩の存在下においてまたは感導なしに、酸  
の酸例えば硫酸またはハロゲン化水素酸の存在  
下において有利に行われる。しかしながらまた、

この反応を  $N, N'$ -ジシクロヘキシルカルボジイミド及びマー(ジメチルアミノ)ビリジンの存在下において行うことができる。しかしながら、好ましい方法は式IIIの化合物の環塩化物(反応式3における式IX)を式IVの化合物と反応させることからなる。この反応は不活性有機溶媒、例えばエーテル例えばジエチルエーテルまたはテトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ベンゼン、トルエン、シクロヘキサン、四塩化炭素等中にて有利に行われる。反応中に遊離する塩化水素を結合させるために、酸結合剤例えば第三級アミン、ビリジン等を用いることが有利である。好ましくは同時に触媒としての被剤を果し得るように大過剰量の酸結合剤を用いる。触媒及び大力は臨界的ではなく、一般にこの反応は大気圧並びに室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。

式Vの化合物の脱水は適当な脱水剤、例えばオ

キシ塩化リン、五塩化リン、塩化チオニル、酢酸無水物または特にベンセンスルホニルクロライド等を用いて行うことができる。この脱水は不活性有機溶媒例えば炭化水素またはハロゲン化された炭化水素中にて、必要に応じて塩基例えば酢酸ナトリウム、ビリジンまたはトリエチルアミンの存在下において行うことができる。しかしながらまた、この反応は有機溶媒を用いずに行うこともできる。この反応は好ましくは約50℃乃至反応混合物の還流温度間の温度で行われる。圧力は臨界的ではなく、この反応は大気圧下で有利に行われる。

塩基例えば水酸化カリウム、ナトリウムエチレート、カリウムエチレート等の存在下における式VIの化合物とヒドラジンとの反応は、不活性有機溶媒例えばジメチルスルホキシドまたはアルコール例えばエタノール、ジエチレングリコールもし

くはトリエチレングリコール等中にて有利に行われる。一般に生じるヒドラジンは昇温下、例えば約200℃でのみ分解される。しかしながら溶媒としてジメチルスルホキシドを用いた場合、この分解は度々室温ですでに生じる。分解温度が反応混合物の沸点以上である場合には、昇温下で操作する必要がある。好ましい方法はハングーミンロン(Huang-Minlon)法に従つて反応を行うことからなる。即ち、式VIのケトンを水混和性の高沸点溶媒例えばジエチレングリコールまたはトリエチレングリコール中にて、ヒドラジン水和物及び水酸化カリウムと共に還流下で加熱し、次いでヒドラジンが分解するまで水を留去し、そして還元が終了するまで混合物を還流下で沸騰させることからなる。

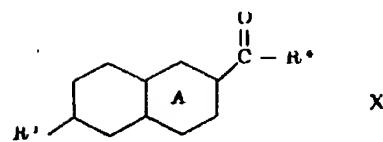
少時<sup>1</sup>の化合物の接触水素添加は普通の水素添加触媒例えばパラジウム、白金、ラネニンケル等

を必快に応じて不活性担体物質に担持させて用いて行うことができる。パラジウム及び白金が好ましい触媒である。用いる触媒は不活性有機溶媒例えば酢酸アルコール、エーテル、エスチル、カルボン酸等; 例えばエタノール、ジオキサン、酢酸エチルまたは冰酢酸であることができる。有利にはこの触媒的水素添加を塩基例えばトリエチルアミンまたはマー(ジメチルアミノ)ビリジンの添加によつて行う。接触水素添加を行う際の温度及び圧力は臨界的ではない。有利にはこの接触水素添加を室温乃至混合物の沸点間の温度及び約1~約5気圧の圧力下で行う。

式Vの化合物をエーテル化するため、対応するアルコレート(例えばナトリウムアルコレート)を対応するアルキルハライド、好ましくは臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることが有利である。アルコレートはそれ自体公知の方法

において、例えばアルコールをアルカリ金属またはアルカリ金属水素化物と反応させて得ることができます。このエーテル化は有利には不活性有機溶媒例えば炭化水素またはエーテル中で行われる。好ましい具体化例は式IVのアルコールを必要に応じてヨウ化ナトリウムの存在下においてモノクリム中で水素化ナトリウム及び臭化アルキルまたはヨウ化アルキルと反応させることからなる。温度及び圧力は端的ではない。しかしながら、この反応は好ましくは大気圧及び室温で行われる。

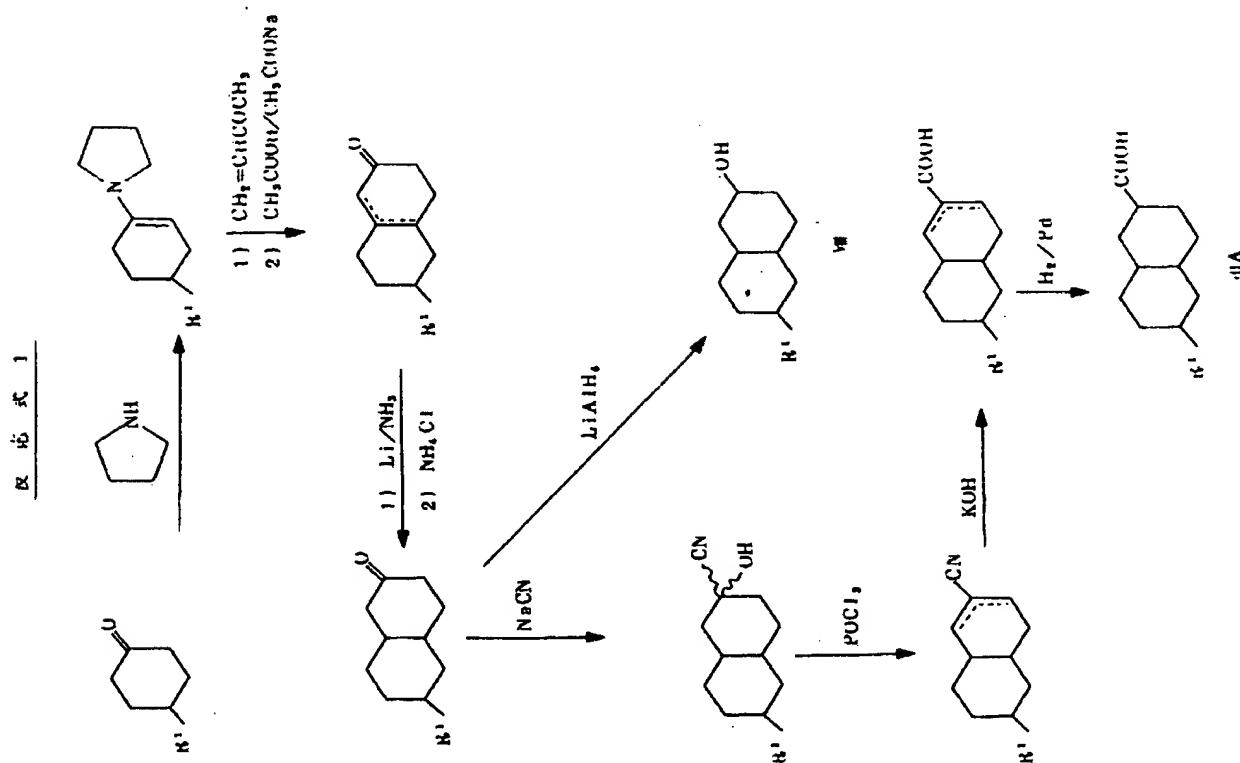
式IVの化合物は公知の化合物であるかまたは公知の化合物の同族体である。式IV及びV～IXの化合物は新規のものであり、本発明の目的を構成するものである。式IVの酸は主として液滴特性を有している。式III、V、VI及びIXの化合物は一般式

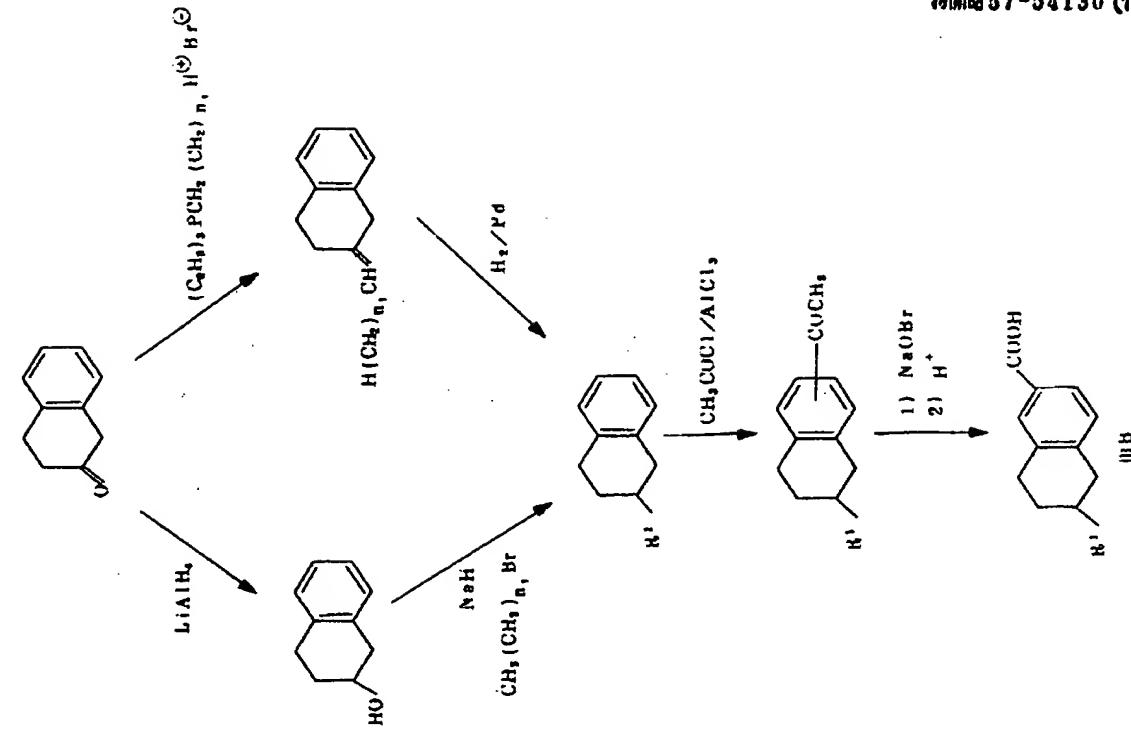
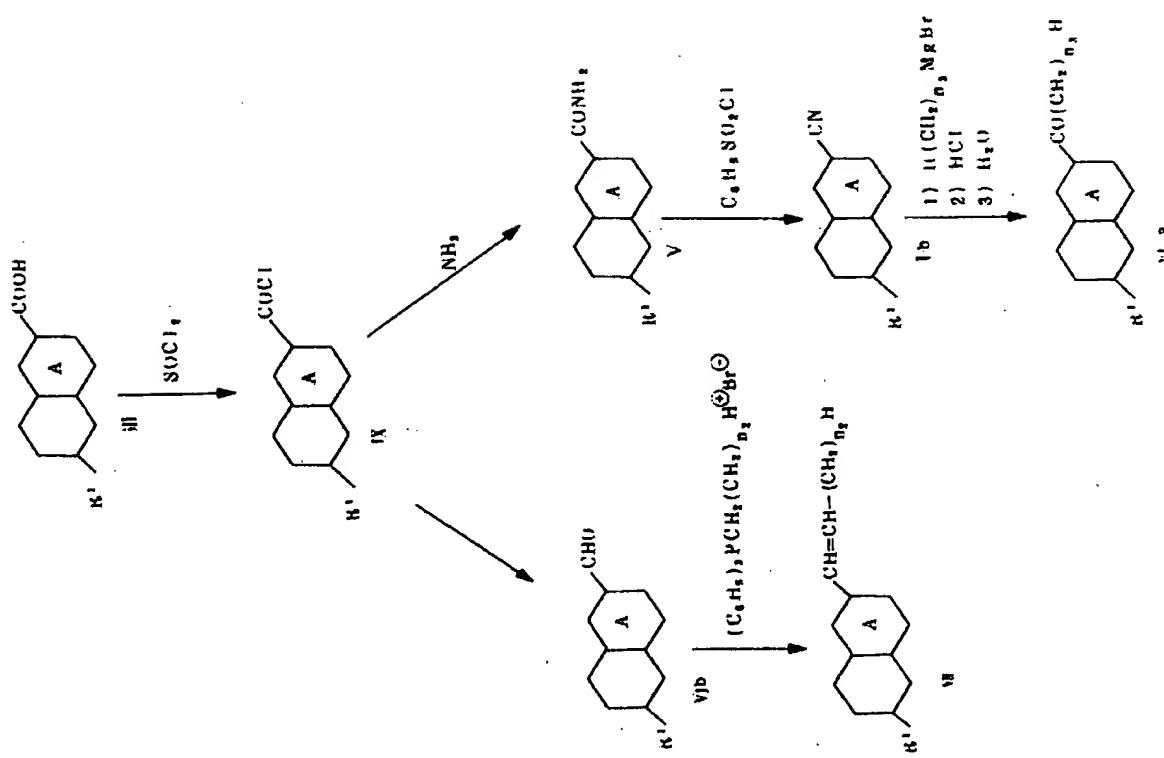


式中、R<sup>1</sup> 及び A は上記の意味を有し、そして R<sup>4</sup> は水素、塩素、ヒドロキシもしくはアミノ基または炭素原子 1 ～ 10 個を含む直鎖状のアルキル基を表わす。

の詳にまとめることができる。

式III及びV～IXの新規な化合物は次の反応式1～3に従つて製造することができる：反応式中、R<sup>1</sup>、A、n<sub>1</sub> 及び n<sub>2</sub> は上記の意味を有し、n<sub>1</sub> は 1 ～ 10 の整数を表わし、記号 (～～～) は樹木基が n<sub>1</sub> または n<sub>2</sub> 位階 (式の面の下または上) にあることを示し、点線 (----) はこれによつて表わされた結合の 2 つが二重結合であることを示す。



REACTION 2REACTION 3

シクロヘキサンとビロリジンとの反応(反応式1による)は例えば触媒のp-トルエンスルホン酸を用いてトルエン中で行うことができる。生じる水を水分離によって分離することができる。

1-ビロリジニル-1-シクロヘキセンとメチルビニルケトンとの反応は最も適当には無水トルエン中にて且つ不活性ガス雰囲気下で、メチルビニルケトンを滴下し、数時間後、酢酸ナトリウム/酢酸溶液を滴下しながら、混合物を還流下で加熱することによって行われる。かくして6-ペンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{1,10}$ -ナフタレン-2-オン及び6-ペンチル-オクタヒドロ- $\Delta^{9,10}$ -ナフタレン-2-オンの混合物が得られ、このものを分離せずに用いることができる。

不飽和ケトンの混合物の還元は例えば液体アンモニア中のリチウムを用いて行うことができる。

て、約200°Cに加熱して行うことができる。酸化にしそして抽出した後、対応するオクタヒドロ- $\Delta^1$ -ナフタレンカルボン酸及びオクタヒドロ- $\Delta^2$ -ナフタレンカルボン酸の混合物が得られる。

不飽和酸の接触水素添加は普通の水素添加触媒例えばパラジウム、白金、ラネニツケル等を必要に応じて不活性担体物質に担持させた触媒を用いて行うことができる。触媒は飽和したアルコール、エーテル、エステル、カルボン酸等、好ましくはエタノールであることができる。通常シス異性体を含む生じる式III Aの触媒のトランス-デカリン-2-カルボン酸を再結晶及び高真空下で昇華によつて精製することができる。

場合によつてはシス異性体との混合物である上記のトランス-デカリン-2-オンの式量のアルコールへの転化は例えばテトラヒドロフラン、ジ

塩化アンモニウムを添加しそして処理した後、シス-デカリン-2-オンとの混合物として対応するトランス-デカリン-2-オンが得られる。

不活性有機触媒(例えばエーテル)に溶解したデカリン-2-オン混合物を、例えばシアン化ナトリウム溶液及び塩酸を用いて約0°Cで対応するシアノヒドリン混合物に転化することができる。

シアノヒドリン混合物の脱水は適当な脱水剤例えばオキシ塩化リン、五酸化リン等を用いて、不活性有機触媒または溶液混合物、好ましくはビリジン、ベンゼン等中で還流下で加熱して行うことができる。かくして得られるオクタヒドロ- $\Delta^1$ -ナフタレン-2-カルボニトリル及びオクタヒドロ- $\Delta^2$ -ナフタレン-2-カルボニトリルの混合物を分離せずに用いることができる。

不飽和ニトリルの混合物のケン化は例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウム解液を用い

エチルエーテル等の如き不活性有機触媒中の水酸化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。得られる粗製の式量の生成物を再結晶及びクロマトグラフィーによつて精製することができる。

反応式2によれば、2-テトラロンを、例えばアルキルトリエニルホスホニウムプロマイド/ヨウビツテイヒ(Wittig)アルキル化によつて、対応する2-アルキリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンに転化することができる。この反応は有利には不活性有機触媒例えばエーテルまたは飽和したもしくは芳香族炭化水素、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、トルエン等中にて、室温乃至反応混合物の沸点間の温度で行われる。用いる塩基は好ましくはアルカリ金属アルコート例えばカリウムトリ-1-ブチレート及びナトリウムメタレートである。

2-アルキリデン-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンの接触水素添加は上記の式Ⅸの化合物の水素添加と同様の方法で行うことができる。

2-テトラロンのアルコールへの還元は例えばテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等の如き不活性有機溶媒中の水素化リチウムアルミニウムを用いて行うことができる。

アルコール（またはアルコレート）の2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンへのエーテル化は、上記の式Ⅸのアルコールのエーテル化と同様の方法で行うことができる。

2-アルキル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンまたは2-アルコキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレンをそれ自体公知の方法において、フリーデルークラフツ (Friedel-Crafts) アシル化によつて、例えばジクロロメタン中の塩化アセチル及び塩化アルミニウムを用

いて、そして好ましくはジオキサン中の炭酸カリウムで酸化して、対応する1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の混合物に転化することができる。この混合物を再結晶によつて分離することができる；しかしながら、対応するアミドの分離がより簡単である。

式Ⅸのカルボン酸をそれ自体公知の方法において、例えば塩化チオニルを用いて、式Ⅸの酸塩化物に転化することができる。

式Ⅸの酸塩化物の対応する式Ⅴのアミドへの転化は例えば不活性有機溶媒（例えばジクロロメタンの如きハロゲン化された炭化水素）中のガス状アンモニアを用いて行うことができる。

式Ⅴのアミドの脱水による式Ⅰのニトリルの生成は上にすでに述べた。

式Ⅰのニトリルをクリニアールが液、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等の如きエーテル中の対応するアルキルマグネシウムプロマイドの溶液でアルキル化し、塩化水素ガスの導入によつてイミン塩酸塩に転化することができる。次にこのものを水と共にやや加温して式Ⅵのケトンに転化することができる。

更に、上記の式Ⅸの酸塩化物をそれ自体公知の方法において、例えば弗騰炭化水素中の水素及び部分的に不活性化されたパラジウム触媒によるローゼンムント (Rosenmund) 反応によつて、式Ⅵのアルデヒドに転化することができる。

最後に、式Ⅵのアルデヒドを、上記の2-テトラロンのアルキル化と同様の方法で、ビンテイビ・アルキル化によつて式Ⅸの化合物に転化することができる。

式Ⅰの光学的活性化合物を製造するために、式

Ⅲまたは他の化合物を有利にはそれ自体公知の方法であるラセミ体分割法に従つて（ジアステロマー-アミドまたはエステルを経て）光学的対象体に分割し、そして更に同様の方法で反応させる。例えば式ⅢAの酸（4面のキラール中心を有する）を1-フエニルエチルアミンと反応させ、得られるジアステレオマー-アミドを分離し、次いで光学的活性酸に加水分解することができる。

式Ⅰの化合物は1個またはそれ以上の式Ⅰの化合物からなる混合物の状態で、或いは他のネマティク及び/または非ネマティク物質、例えばシッフ (Schiff) 酸基、アゾベンゼン、アゾキシベンゼン、フェニルベンゾエート、シクロヘキサンカルボン酸ノエニルエステル、ビフェニル、ターフエニル、フェニルシクロヘキサン、ケイ皮酸誘導体、フェニルビリミジン、ジフェニルビリミジン、シクロヘキシルフェニルビリミジン、フェニルジ

オキサン等の軽から重の物質との混合物の状態で用いられることができる。かかる化合物は当発明にとつてはよく知られた公知のものである；例えばドイツ特許出願公開明細書第 2,306,738 号、同第 2,306,739 号、同第 2,429,093 号、同第 2,356,085 号、同第 2,636,684 号、同第 2,459,374 号、同第 2,547,737 号、同第 2,641,724 号、同第 2,708,276 号、同第 2,811,001 号、及び Z. Naturforsch. 34b, 1535 (1979) 参照。更に、かかるホマテイクまたは非ホマテイク物質の多くは市販されている。しかしながらまた、 $\text{H}^2$  が式 I のエステル基を含む式 I の化合物は純粋な状態で用いられることがある。

本発明における液晶混合物は、全混合物が液晶性を有するように、液晶特性を有する少なくとも 1 個の化合物を十分な量で含まなければならな

い。混合物の成分の量の比は共晶 (eutectic) 構成に対応する。しかしながら、式 I の化合物の割合は一般に  $\text{H}^2$  がエステル基を含む場合、自由に選ぶことができ（好ましい場合範囲は約 1 ～ 約 80 モル% である）、 $\text{H}^2$  がアルキル、アルコキシまたはシアノを含む場合には約 40 モル% まで、好ましくは約 1 乃至約 30 モル% である。

更に、本発明によつて提供される化合物は場合にとつては光学的活性化合物例えば光学的活性ビフェニル及び/または二色性着色物質例えばアゾ、アゾキシ及びアントラキノン着色物質を含むことができる。かかる化合物の割合は前述のピッチ (pitch)、色調、消光、溶解度等によつて決定される。

なかでも式 I の化合物及び他の液晶及び/または非液晶化合物及び/または二色性着色物質を含む混合物の製造はそれ自体公知の方法において、

例えば各成分の化合物を単に透明点以上の温度に加熱し、次いで冷却することによつて行われる。

また、本発明は全ての新規な化合物、混合物、及び、用語及び本明細書に述べた技術に関するものである。

次の混合実施例 1 ～ 13 は好ましいホマテイク混合物の例である。混合実施例 1 ～ 10 は、公知の液晶混合物（基本混合物 A ～ C）に本化合物を加えた場合に、本発明によつて提供される化合物の影響を説明するものである。 $\eta\text{M}$  /  $\eta\text{H}$  は混合物の粘度 ( $\eta\text{M}$ ) 対用いた基本混合物の粘度 ( $\eta\text{H}$ ) の比である。

#### 基本混合物 A

$\text{p}-\text{ブチル安息香酸} \text{p}'-\text{シアノフェニルエス}$   
 $\text{テル} 5.77$  車前 %,

$\text{p}-[5-\text{ベンチル}-2-\text{ピリミジニル}]$  ベン

ソニトリル 1.54 車前 %,

トランス-4-ブロビルシクロヘキサンカルボン酸  $\text{p}'-\text{シアノフェニルエスチル} 1.2.1.5$  車前 %,

トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボン酸  $\text{p}'-\text{シアノフェニルエスチル} 1.2.3.7$  車前 %,

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸  $\text{p}'-(\text{エトキシ})$  フェニルエスチル 2.2.0.2 車前 %,

トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボン酸  $\text{p}'-(\text{メトキシ})$  フェニルエスチル 1.9.9.2 車前 %,

トランス- $\text{p}-[5-(4-\text{エチルシクロヘキシル})-2-\text{ピリミジニル}]$  ベンゾニトリル 1.1.0.4 車前 %;

融点<-10℃；透明点72.7～73.0℃。

基本混合物B

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエス  
テル 8.00 重錠；  
p-(5-ベンチル-2-ビリミジル)ベン  
ゾニトリル 7.19 重錠；  
p-(5-ヘプチル-2-ビリミジル)ベン  
ゾニトリル 15.00 重錠；  
トランス-4-ブロビルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-シアノフェニルエステル 15.54 重錠；  
トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン  
酸 p-シアノフェニルエステル 9.71 重錠；  
トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-シアノフェニルエステル 15.54 重錠；  
トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキ  
シル)-2-ビリミジル]ベンゾニトリル  
12.52 重錠；

トランス-p-[5-(4-エチルシクロヘキ  
シル)-2-ビリミジル]ベンゾニトリル  
8.03 重錠；

トランス-p-[5-(4-ベンチルシクロヘ  
キシル)-2-ビリミジル]ベンゾニトリル  
5.74 重錠；

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘ  
キシル)-2-ビリミジル]ベンゾニトリル  
14.94 重錠；

融点<-10℃；透明点97.5℃。

混合実施例1

基本混合物A 9.0.0 重錠；  
6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボ  
ン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシ  
ルエステル 10.0 重錠；  
融点<-10℃；透明点75.4～75.7℃。

混合実施例2

トランス-p-[5-(4-ヘプチルシクロヘ  
キシル)-2-ビリミジル]ベンゾニトリル  
16.50 重錠；

融点<-10℃；透明点104.6～106.8℃。

基本混合物C

4'-ベンチル-4-シアノビンエニル  
28.34 重錠；  
トランス-4-ブロビルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-シアノフェニルエステル 7.94 重錠；  
トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-シアノフェニルエステル 7.22 重錠；  
トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 14.68 重  
錠；  
トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 13.11 重  
錠；

基本混合物A 87.53 重錠；

6-ベンチルトランス-デカリン-2-カル  
ボン酸 p-エトキシフェニルエステル 12.47 重  
錠；

融点<-10℃；透明点80.7～81.1℃。

混合実施例3

基本混合物A 87.47 重錠；  
p-シアノフェニル-2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート  
12.53 重錠；

融点<-10℃；透明点79.7～80.2℃。

混合実施例4

基本混合物A 86.87 重錠；  
p-エトキシフェニル-2-ヘプチル-1,2,  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート  
13.13 重錠；  
融点<-10℃；透明点78.8～79.1℃。

混合実施例5

基本混合物A 87.33重錠、  
p-ブチルフェニル-2-ベンチル-1,2-  
3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 12.67

重錠：

融点&lt;-10℃；透明点73.3~73.6℃。

混合実施例6

基本混合物A 91.73重錠、  
2-エチル-6-ベンチルトランスデカリ  
ン 8.27重錠：

融点<-10℃；透明点61.7~62.5℃；  
 $\eta_M / \eta_H = 0.783$ 。

混合実施例7

基本混合物C 91.73重錠、  
2-エチル-6-ベンチルトランスデカリ  
ン 8.27重錠：

融点<-10℃；透明点83.4~86.2℃；

 $\eta_M / \eta_H = 0.80$ 。混合実施例8

基本混合物B 91.73重錠、  
2-エチル-6-ベンチルトランスデカリ  
ン 8.27重錠：

融点<-10℃；透明点89.7~91.9℃；  
 $\eta_M / \eta_H = 0.63$ 。

混合実施例9

基本混合物A 90.80重錠、  
2-エチル-6-ヘプチルトランスデカリ  
ン 9.20重錠：

融点<-10℃；透明点62.0~62.7℃；  
 $\eta_M / \eta_H = 0.771$ 。

混合実施例10

基本混合物A 88.87重錠、  
6-ブロビルトランスデカリ-2-カル  
ボン酸 p-エチルフェニルエステル 11.13重錠

：

融点&lt;-10℃；透明点74.0~74.4℃。

混合実施例11

p-ブチル安息香酸 p'-シアノフェニルエニ  
テル 8.00重錠、  
p-(5-ベンチル-2-ビリミジニル)ベン  
ゾニトリル 7.20重錠、  
p-(5-ヘプチル-2-ビリミジニル)ベン  
ゾニトリル 6.00重錠、  
トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン  
酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 29.07  
重錠、  
6-ブロビルトランスデカリ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルエステル 6.22重錠、  
6-ベンチルトランスデカリ-2-カル  
ボン酸 p-エチルフェニルエステル 13.62重  
錠、

6-ブチルトランスデカリ-2-カルボ  
ン酸トランス-4-ヘンチル-1-シクロヘキシ  
ルエステル 19.89重錠：

融点&lt;-10℃；透明点70.4~70.5℃。

混合実施例12

p'-ヘプチル-4-シアノビフェニル  
22.97重錠、  
トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン  
酸 p-(エトキシ)フェニルエステル 24.24  
重錠、  
トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボ  
ン酸 p-(メトキシ)フェニルエステル 21.33  
重錠、

6-ブロビルトランスデカリ-2-カル  
ボン酸 p-シアノフェニルエステル 5.18重錠、  
6-ベンチルトランスデカリ-2-カル  
ボン酸 p-エチルフェニルエステル 11.35重  
錠、

名、

6-ブチルトランステカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.93 車前名；

融点<-10℃；透明点 70.6~70.7℃。

### 混合実施例 1.3

トランス-4-ブチルシクロヘキサンカルボン酸 p-(エトキシ)エニルエステル 22.19 車前名、

トランス-4-ベンチルシクロヘキサンカルボン酸 p-(メトキシ)エニルエステル 20.18 車前名、

p-[2-(トランス-4-ブロビルシクロヘキシル)-1-エチル]-ベンゾニトリル 29.63 車前名、

6-ブロビルトランステカリン-2-カルボン酸ローシアノエニルエステル 4.31 車前名、

6-ベンチルトランステカリン-2-カルボン酸ローエチルエニルエステル 9.45 車前名、

6-ブチルトランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル 14.24 車前名；

融点<-10℃；透明点 64.2~64.3℃。

本発明によつて提供される式1の化合物の製造を次の実施例に基づいてさらに説明する。

### 実施例 1

2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸 6.16g (2.5ミリモル)を、水分を排除しながら2時間、塩化チオニル 6.25gと共に煮沸下で沸騰させた。過剰分の塩化チオニルを除去した後、黄色油として酸塩化物を得た。

無水ベンゼン 10ml に溶解した酸塩化物を無水ビリジン 1.5ml 中のローシアノフェノール 2.99

g (2.5ミリモル) の3℃に冷却した溶液に攪拌しながら3~7℃で滴下し、この混合物を一夜放置し、次に氷30g及び塩酸(1:1) 30mlの混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を水冷した1N水酸化ナトリウム 3.5mlで1回、そして水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、減圧を真空中で蒸発させた後、ローシアノエニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの結晶性残渣(8.6g)が得られ、このものを精製するため、シリカゲル 230g上でクロマトグラフィーにかけた。ベンゼン/ヘキサン(1:1)及びベンゼンで溶離して物質 8.1g が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空中で一定重錠になるまで乾燥した。ローシアノエニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色

の結晶が得られた；融点 72.7~73.3℃、透明点 127.7℃。

出発物質として用いた2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) カリウム tert-1-ブチレート 51.6g (0.456モル)を無水トルエン 1560ml 中の 2-ベンチルトリエニルホスホニウムプロマイド 178g (0.431モル)の懸濁液に加え、との混合物を室温で45分間攪拌し、これに無水トルエン 300ml 中の 2-テトラロン 41.9g (0.287モル)の溶液を50分間にわたつて滴下し、この混合物を3時間 75~80℃に加熱した。この混合物を放冷し、水/水 1500ml に注いだ。有機相を分離し、水相をトルエンで更に2回抽出し、合流したトルエン相を水で洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥し、粗物を真空中で除去

した後、帯褐色の懸濁液 17.5 g が得られ、このものを精製するために、シリカゲル 45.0 g のカラムを通して精製した。ヘキサン及びベンゼン/ヘキサン (1:1) で溶離し、帯黄色油として 2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン 53.2 g を得た。

(b) 2-ベンチリデン-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン 53.2 g、精留したアルコール 27.5 ml、トリメチルアミン 1.4 ml 及びパラジウム (炭素 5%) 1.44 g の混合物を水素雰囲気下にて、水素添加が終了するまで (24 時間)、電温で振盪した。次いで懸濁を汎別し、懸濁を真空中で脱去した。残渣として残った 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン 49.4 g を高真空下で蒸留によつて精製した; 無色の液体 47.3 g; 沸点 106~110°C (0.5 ミリバール)。

(d) ジオキサン 450 ml 中の 2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び 2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物 54.6 g (0.223 モル) の溶液を 60°C に加温し、次亜鉄酸ナトリウムの溶液 (28% 水酸化ナトリウム 26.1 ml、水 202 ml 及び水 11.2 ml) に 0°C で臭素 51.5 ml を 3.5 分以内に滴下して製造したもの) に 3.0 分以内に攪拌しながら流入させた。次いで帯褐色の混合物を 3.0°C に加温し、脱色に伴い発熱反応が起つた。この混合物を更に 1 時間反応させ、過剰量の次亜鉄酸塩を亞硫酸水素ナトリウム溶液の添加によつて還元し、これに硫酸酸 10.2 ml を加え、この混合物をジクロロメタンで抽出した。水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空中で残渣を蒸発させた後、帯黄色の結晶性残渣として、2-ベンチル-1,2,3,4-

(c) 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン 47.3 g (0.234 モル)、塩化アセチル 22.1 (0.281 モル) 及び無水ジクロロメタン 38.0 ml の混合物に、室温で攪拌しながら、無水塩化アルミニウム 37.6 g (0.282 モル) を 1 時間以内に 1 部づつ加え、この黄褐色の混合物を 3 時間攪拌下で沸騰させ、一夜放置し、次に水/水 500 ml 及び沸塩酸 16.5 ml の混合物に注いだ。有機層を分離し、水相を更に 2 回ジクロロメタンで抽出し、有機相を 3 N 水酸化ナトリウム 23.0 ml 及び水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、残渣を真空中で除去した。帯褐色の液体として、2-ベンチル-6-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン及び 2-ベンチル-7-アセチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンの混合物 57.8 g が得られ、このものを直接反応させた。

一テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸及び 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸の粗製の混合物 57.9 g が得られた。この 2 様の酸の混合物をヘキサン、エタノール、イソプロパノール等からくり返し再結晶して分離することができた。しかしながら更に有利には、適当な溶媒 (例えばアセトン) から再結晶し、次いで加水分解 (例えばジエチレングリコール中の水酸化カリウムで) し、対応するアミド (後記実施例 1.0 に従つて製造したもの) を分離することである。2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは 166.4~167.8°C で熔融し、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボキシアミドは 112.9~123.5°C で熔融した。液晶性 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸は

般点 122.9～123.1℃及び透明点 174.9～177.6℃を有していた；2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸は103.6～105.5℃で熔融し、このものは液晶性ではなかつた。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

p-シアノフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点73.4℃、透明点123.5℃；  
2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸；融点126.0～126.5℃、透明点168.4～169.5℃；  
2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-7-カルボン酸；融点118.4～119.0℃；  
2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ

ナフタレン-6-カルボキシアミド；融点

133.5～133.9℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ

ナフタレン-7-カルボキシアミド；融点

113.2～113.7℃。

#### 実施例2

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸6.16g(25ミリモル)を塩基化物に転化し、このものを無水ビリジン5mL中のp-エトキシフェニル3.45g(25ミリモル)と反応させた。粗製のp-エトキシフェニル-2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート8.9gが得られ、このものを精製するため、シリカゲル230g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン/ヘキサン(1:1)及びトルエン/ヘキサン(7:3)で溶離し、物質8.8g

が得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定重締化になるまで乾燥した。p-エトキシフェニル2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた；融点95.4～96.2℃、透明点119.0～119.4℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

p-エトキシフェニル2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート；融点83.8℃、透明点116℃。

#### 実施例3

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸2.0g(8.12ミリモル)を塩基化チオニル2.0mLによつて塩基化物に転化し、このものを無水ビ

リジン5mL中のp-エトキシフェニル1.234g(8.00ミリモル)と反応させた。粗製のp-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートが得られ、このものを精製するためシリカゲル95g上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン及びトルエンで溶離し、物質2.7gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空下(0.01ミリバール)で一定の重締化になるまで乾燥した。p-(p-エトキシフェニル)2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロチオ-6-ナフトエートの無色の結晶を得た；融点82℃、透明点145℃。

#### 実施例4

実施例1と同様にして、2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン

液 2.0 g (8.12ミリモル) を酸塩化物に転化し、このものを無水ビリジン 5 mL 中の p-ブチルフェノール 1.202 g (8.0ミリモル) と反応させた。粗製の p-ブチルフェニル 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエート 3.0 g が得られ、このものを精製するためにシリカゲル 9.5 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1) で溶離し、物質 2.8 g が得られ、このものを一定の触点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサンから再結晶し、そして高真空中 (0.01ミリバール) で一定の重錠になるまで乾燥した。p-ブチルフェニル 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロ-6-ナフトエートの無色の結晶が得られた：触点 48.1°C、透明点 80.7°C。

## 実施例5

## 6-ベンチルトランス-2-カル

結晶性混液 (2.6 g) を精製するためにシリカゲル 9.0 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン及びトルエンで溶離し、物質 2.5 g が得られ、このものを一定の触点及び透明点になるまでヘキサンから再結晶し、そして高真空中 (0.01ミリバール) で一定の重錠になるまで乾燥した。6-ベンチルトランス-2-カルボン酸ローシアノフェニルエステルの無色の結晶が得られた：触点 79.9°C、透明点 148.0°C。

出発物質として用いた 6-ベンチルトランス-2-カルボン酸は次の如くして製造することができた：

(a) 4-ベンチルシクロヘキサン 84.1 g (0.5モル)、ビロリジン 51.3 g (0.72モル)、トルエン 120 mL 及び p-トルエンスルホン酸 0.62 g の混合物を水分離器に連続して2時間加

温液 1.893 g (7.50ミリモル) を、水分を排除しながら、塩化チオニル 1.5 g と共に2時間還流下で沸騰させた。過剰量の塩化チオニルを真空下で除去した後、帯褐色の液体として塩化物が得られた。

無水ベンゼン 10 mL で希釈したこの酸塩化物を無水ビリジン 7.5 mL 中のローシアノフェノール 0.893 g (7.497ミリモル) の3で冷却された溶液に、3~7°Cで搅拌しながら滴下し、この混合物を3.5時間 50~55°Cに加温し、室温で一夜放置した。次にこの混合物を氷 1.5 g 及び塩酸 (1:1) 1.5 mL の混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出し、有機相を氷冷した1N水酸化ナトリウムで1回、そして水で洗浄した。硫酸ナトリウムで乾燥し、そして真空中で液膜を除去した後で得られた 6-ベンチルトランス-2-カルボン酸ローシアノフェニルエステルの

熱沸騰させ、分離したビロリジンを含む水を分離した。4-ベンチル-1-ビロリジニル-1-シクロヘキサンを含む残渣をまず真空中で過剰量のトルエンを除去し、次に高真空中で蒸留した：沸点 107~113°C (0.16ミリバール)、帯褐色の液体。

(b) 4-ベンチル-1-ビロリジニル-1-シクロヘキサン 98.4 g (0.444モル) 及び無水トルエン 31.5 mL の混合物に、搅拌し且つ通気しながら1時間以内にメチルビニルケトン 35.9 g (0.512モル) を滴下した (温度は42°Cに上昇した)。この混合物を一夜放置し、次に還流下で3時間沸騰させた。この沸騰混合物に水 39.1 mL 中の無水酢酸ナトリウム 19.6 g (0.238モル) 及び水酢酸 39.1 mL の溶液を加え、この混合物を更に8時間還流下で沸騰させた。冷却後、トルエン層を分離し、水相をトルエンで

更に2回抽出し、有機相を順次水、1N塩酸、水、飽和炭酸水素ナトリウム溶液及び水で洗浄し、次に硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として、6-ペンチルオクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オン及び6-ペンチル-オクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オンの混合物(106g)が得られた。粗製するために、この混合物を高真空下で蒸留した。収量：褐色の液体69.4g；沸点127～132℃(0.22ミリバール)。

(c) 無水エーテル450ml中の上記6-ペンチルオクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オン及び6-ペンチル-オクタヒドロ- $\Delta^1,10$ -ナフタレン-2-オンの混合物71.2g(0.323モル)の溶液を液体アンモニア2l中のリチウム触17.2g(2.479グラム原子)の溶液に搅拌しながら滴下し(ドライアイス・コンデンサー)、

ルーシス-デカリン-2-オンの混合物69.4g(0.312モル)に加えた。この混合物を0℃に冷却し、これに25%塩酸69.9mlを搅拌しながら2時間以内に滴下した。次いでこの混合物を室温で更に1時間搅拌し、有機相を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、合併した有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウムで乾燥した。真空下で溶液を除去した後に得られたシアノヒドリン混合物(褐色油75.6g)を粗製の状態で用いた。

(d) 上記の粗製のシアノヒドリン混合物75.6g(0.303モル)を無水ピリジン81ml及び無水ベンゼン67mlに搅拌しながら溶解し、-2℃に冷却し、オキシ塩化リリン42.0g(0.460モル)及び無水ピリジン53.4mlの混合物で20分以内に滴下処理し、次に逆流下で4時間沸騰させた。最初に生じた沈殿物は加熱した際に溶解したが、しかし一夜冷却した際に再び沈殿した。この

この混合物を更に1時間反応させ、無水エーテル1lで希釈し、脱色が起るまで、塩化アンモニウム113g(2.112モル)を一部づつ加えた。アンモニアを室温で一夜蒸発させ、この混合物を水で冷却し、酸塩酸でコンゴー酸性にした。水及び追加量のエーテルを加えた後、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空下で除去した後、褐色の液体として主に6-ペンチルトランス-デカリン-2-オン及び6-ペンチルシス-デカリン-2-オンの混合物69.4gが得られ、このものを粗製の状態で用いた。

(e) 水54ml中のシアノ化ナトリウム23.6g(0.482モル)の溶液を、窒素通気しながら、エーテル350mlに溶解した上記の6-ペンチルトランス-デカリン-2-オン及び6-ペンチ

ルーシス-デカリン-2-オンの混合物69.4g(0.312モル)に加えた。この混合物を0℃に冷却し、エーテル層を分離し、水相をエーテルで更に2回抽出した。エーテル相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、真空下で溶液を除去した。無褐色油72.5gが得られ、このものは主に6-ペンチルトランス-オクタヒドロ- $\Delta^1$ -ナフタレン-2-カルボニトリル及び6-ペンチルトランス-オクタヒドロ- $\Delta^1$ -ナフタレン-2-カルボニトリル、並びに加えて対応する9,10-シス化合物からなつていた。この混合物を粗製の状態で用いた。

(f) 上記のニトリル混合物(72.5g、0.313モル)を、ジエチレンクリコール355ml中の水酸化カリウム35.1g(0.625モル)の熱溶液と共に、窒素通気しながら200℃(浴温)に6.5時間加熱した。その後、アンモニアの発生はほとんど終了した。この混合物を放冷し、水500

上で希釈したこのアルカリ性溶液をエーテルで3回抽出し、有機相を水で2回逆抽出した。酢酸ナトリウムで乾燥し、エーテルを蒸発させた後に得られた暗褐色油 1.7.2 g が得られた。水相（水洗液を含む）を3 N 飽和でコンゴー酸性にし、沈殿または糊りを生じた。この混合物をエーテルで完全に抽出し、有機相を水で洗浄し、酢酸ナトリウムで乾燥した。真空下で蒸発させた後、褐色の固体残渣 5.7.6 g が得られ、このものは主として6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- $\Delta^1$ -ナフタレン-2-カルボン酸及び6-ベンチルトランス-オクタヒドロ- $\Delta^2$ -ナフタレン-2-カルボン酸、並びに加えて対応する 9, 10-シス化合物からなつていた。精製するため、この残渣を極トルエンに溶解し、シリカゲル 300 g のカラムを通して通過した。トルエン及び 1,6 または 2 % アセトンを含むトルエンで溶離し、褐色

の結晶性物質が合計 4.5.9 g が得られ、このものを直接使用した。

(2) 不飽和酸の上記混合物 (4.5.9 g) を精留したアルコール 700 ml に加温しながら溶解し、室温に冷却し、バラジウム/炭素 (5 g バラジウム) 4.3 g で処理した後、水素が加が終るまで、水素雰囲気下で振盪した (24 時間)。次に触媒を伊別し、溶液を真空下で蒸発させた。帯黄褐色の結晶性残渣 4.5.9 g が得られ、このものは主として 6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸からなり、加えて未だシス異性体を含んでいた。精製するため、残渣をエーテル/ヘキサンまたはヘキサンから数回再結晶し、精製はガスクロマトグラフィー、融点及び透明点によつて追跡した。高真空下 (0.01 ミリバール) で昇華させた後、無色の結晶として純粋な結晶 6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 1.3.7

g が得られた；融点 113.5 ~ 114.3 °C、透明点 165.8 ~ 167.1 °C。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエスチル；融点 62.9 °C、透明点 122 °C；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエスチル；融点 79.9 °C、透明点 147.6 °C；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 p-シアノフェニルエスチル；融点 76.4 °C、透明点 141 °C (モノトロピック・スマエティク [monotropic smectic] )、56.5 °C 以下)；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点 113.0 ~ 114.5 °C、透明点 142.2

~ 142.9 °C；

6-プロピルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点 123.7 ~ 124.5 °C、透明点 165.0 ~ 166.0 °C；

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点 113.9 °~ 114.6 °C、透明点 159.3 ~ 162.0 °C；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸；融点 114.8 °C、透明点 162.0 °C。

#### 実施例 6

実施例 5 と同様にして、6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 1.893 g (7.50 ミリモル) を酸塩化物に転化し、このものを無水ビリジン 7.5 ml 中の p-エトキシフェノール 1.036 g (7.498 ミリモル) と反応させた。実施例 5 に述べた如く、同様な反応方法及び処理を行つた後、精製の結晶性 6-ベンチルト

ラヌースーデカリント-2-カルボン酸p-エトキシ  
フェニルエステル 2.6 g が得られ、このものを精  
製するためにシリカゲル 90 g 上でクロマトグラ  
フイーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1)  
及びトルエンで溶離し、物質 2.5 g が得られ、こ  
のものを一定の融点及び透明点になるまでエーテル  
シ/ヘキサンから再結晶し、そして高真空中  
(0.01 ミリバール) にて一定重錠になるまで乾  
燥した。無色の結晶として 6-ペンチルトラン  
ス-デカリント-2-カルボン酸p-エトキシフェ  
ニルエステルを得た；融点 90.0°C、透明点  
142.6°C。

#### 実験例 7

実験例 5 と同様にして、6-ペンチルトラン  
ス-デカリント-2-カルボン酸 1.893 g (7.50  
ミリモル) を酸塩化物に転化し、このものを無水ビ  
リジン 7.5 mL 中の p-エチルフェノール 0.916

透明点 48.9°C (モノトロピック・スマティク、  
56.5°C 以下)；

6-エチルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-エチルフェニルエステル；融点 56.4°C、  
透明点 57.5°C；

6-ブロビルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-エチルフェニルエステル；融点 74.9  
~ 75.4°C、透明点 88.0°C；

6-ブチルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-エチルフェニルエステル；融点 66.9°C、透明  
点 84.5°C；

6-ヘプチルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-エチルフェニルエステル；融点 66.0  
°C；

6-ヘプチルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-ブチルフェニルエステル；融点 56.4  
°C、透明点 94.8°C (モノトロピック・スマティ

持開昭57-54130 (27)  
g (7.498 ミリモル) と反応させた。同様な反  
応方法及び処理後、粗製の結晶性 6-ペンチル  
トランス-デカリント-2-カルボン酸p-エチル  
フェニルエステル 2.5 g が得られ、このものを精  
製するために、シリカゲル 90 g 上でクロマトグラ  
フイーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1)  
で溶離し、物質 2.3 g が得られ、このものを一定  
の融点及び透明点になるまでエーテル/ヘキサン  
及びヘキサンで再結晶し、高真空中 (0.01 ミリ  
バール) で一定重錠になるまで乾燥した。無色の  
結晶として 6-ペンチルトランス-デカリント-  
2-カルボン酸p-エチルフェニルエステルを得  
た；融点 54.1°C、透明点 95.4°C。

上記同様の方法で、次の化合物を製造するこ  
とができた：

6-メチルトランス-デカリント-2-カルボ  
ン酸p-ブチルフェニルエステル；融点 59.5°C、

54.4°C 以下)。

#### 実験例 8

6-ペンチルトランス-デカリント-2-カル  
ボキシアミド 8.95 g (35.60 ミリモル) を無  
水ビリジン 8.4 mL 中に溶解させ、攪拌しながらベン  
ゼンスルホニルクロライド 12.94 g (73.29  
ミリモル) で処理した。透明になつた溶液を室温  
で一夜放置し、次に氷 190 g 及び塩酸 (1:1)  
18.0 mL の混合物に注ぎ、エーテルで完全に抽出  
した。エーテル溶液を水で洗浄して中性にし、硫酸  
ナトリウム上で乾燥し、精製を真空中で蒸発さ  
せた。赤褐色油として粗製の 6-ペンチルトラン  
ス-デカリント-2-カルボニトリル 11.0 g が  
得られ、このものは後に結晶し、そして精製する  
ために、シリカゲル 200 g 上でクロマトグラフ  
イーにかけた。トルエン 30 mL、40 mL 及び 50  
mL を含むヘキサン/トルエン混合物で溶離し、物

質 8.1 g が得られ、このものを一定の融点になるまでヘキサンから再結晶し、次に高真空中で蒸留した；融点 115～120°C (0.02 ミリバール)。無色の結晶として、融点 41.9°C の 6-ペンチルトランステカリン-2-カルボニトリルを得た。

出発物質として用いた 6-ペンチルトランステカリン-2-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた：

6-ペンチルトランステカリン-2-カルボン酸に加えて、未だそのシス異性体を含有する実施例 5 で得られた母液 31.0 g (0.123 モル) を実施例 5 と同様にして、塩化チオニル 13.3 g により酸塩化物に添加した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、このものを無水ジクロロメタン 100 mL で希釈し、この溶液をアンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン 465 mL の

特開昭57-54130.(28)

解液に攪拌し且つ冷却しながら滴下した。アンモニアガスを更に 2.5 時間導入し、この混合物を真空中で蒸発乾固させ、水 530 mL 及びエーテル 600 mL で処理し、室温で 30 分間攪拌した。沈殿物を吸引沪別し、水及びエーテルで洗浄し、そして乾燥した。6-フエニルトランステカリン-2-カルボキシアミド 8.9 g が得られ、このものを精製するために、ジオキサンから再結晶し、高真空中で昇華させた；無色の結晶、融点 211.6～212.7°C。このエーテル溶液から、くり返し再結晶して (ガスクロマトグラフィーによつて測定)、更にトランス・アミド 1.1 g が得られ、母液をエーテルから再結晶して、無色の結晶 (融点 126.7～128.0°C) として 6-ペンチルシス-テカリン-2-カルボキシアミドを得た。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

6-エチルトランステカリン-2-カルボニトリル；融点 34.7°C；

6-プロピルトランステカリン-2-カルボニトリル；融点 63.8°C；

6-エチルトランステカリン-2-カルボキシアミド；融点 224.6～225.0°C；

6-プロピルトランステカリン-2-カルボキシアミド；融点 225.0～226.0°C；

6-エチルシス-テカリン-2-カルボキシアミド；融点 129.5～131.5°C；

6-プロピルシス-テカリン-2-カルボキシアミド；融点 126.6～127.1°C。

#### 実施例 9

6-ペンチル-2-バレリルトランステカリン 3.478 g (1.189 ミリモル)、無水エタノール 11.4 mL 及びヒドラジン水和物 1.339 g (26.75 ミリモル) の混合物を加熱しながら溶

解させ、一夜放置した。ジエチレングリコール 12.2 mL 及び水酸化カリウム 1.8 g (32.08 ミリモル) の添加後、この混合物を下部コンデンサーの下で 2 時間 200°C (浴槽) に加熱し、この温度で 1.5 時間放置した。留出物及び残渣を合わせ、水 25 mL で処理し、エーテルで抽出した。有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥した。溶液を真空中で蒸発させた後、粗製の 2,6-ジペンチルトランステカリン 3.35 g が得られ、このものを精製するために、シリカゲル 90 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサンで洗浄して物質 1.74 g が得られ、このものを高真空中にて、145°C / 0.03 ミリバールで蒸留した。融点 47.8°C の 2,6-シベンチルトランステカリンの無色の結晶を得た。

出発物質として用いた 6-ペンチル-2-バレリルトランステカリンは次の如くして製造す

ることができた：

無水エーテル 7 ml 中のマグネシウム 0.513 g (21.10ミリグラム当量) の懸濁液に臭化ローブチル 2.890 g (21.09ミリモル) 及び無水エーテル 3.5 ml の混合物を滴下して、クリニアール溶液を製造した。マグネシウムが溶解した後、無水エーテル 7 ml 中の 6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボニトリル (実施例 8 に従つて製造したもの) 4.301 g (17.57モル) の懸濁液を攪拌しながら 35~37°C で滴下し、この混合物を蒸流下で 7 時間沸騰させ、そして一夜放置した。次にメタノール 3.326 g (0.104モル) を滴下し、30 分間攪拌した後、生じた沈殿物を吸引分離し、無水エーテルで十分に洗浄した。次いで沪液中に塩化水素ガスを、0°C に冷却しながら 1 時間導入し、この混合物を蒸縮乾固させた。帯褐色の角つた油として 6-ベンチル-2-バ

リルトランス-デカリンのイミン化合物 6.9 g を得た。このものを水 5.0 ml と共に 30 分間 5.0°C に加熱し、油として 6-ベンチル-2-バ-リルトランス-デカリンが分離し、このものは機械結晶した。この混合物をエーテルで抽出し、有機相を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を真空下で除去した。帯褐色の結晶する油 5.3 g が残り、このものを精製するために、再結晶 (例えばヘキサン) することができた。かくして融点 47.0~48.5°C の 6-ベンチル-2-バ-リルトランス-デカリンの無色の結晶を得た。

上記同様の方法で次の化合物を得ることができた：

2-エチル-6-ブロビルトランス-デカリン：沸点 90°C / 0.007 ミリバール；  
2-エチル-6-ベンチルトランス-デカリン：沸点 110°C / 0.007 ミリバール；

2-エチル-6-ヘプナルトランス-デカリン：沸点 140°C / 0.007 ミリバール；

6-エチル-2-ブロビオニルトランス-デカリン：液体；

6-エチル-2-バレリルトランス-デカリン：油；

6'-エチル-2-ヘプタノイルトランス-デカリン：結晶性。

#### 実施例 10

2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド 2.605 g (10.6ミリモル) を無水ビリジン 4.0 ml に溶解させ、攪拌しながらベンゼンスルホニルクロライド 2.86 g (16.2ミリモル) で処理した。透明になつたこの溶液を重曹で一夜放置し、次に水 5.0 ml 及び濃塩酸 4.0 ml の混合物に注ぎ、ジクロロメタンで完全に抽出した。有機相を水で洗浄し

て中性にし、硫酸ナトリウム上で乾燥し、溶媒を真空下で蒸発させた。帯黄色油として粗製の 2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル 2.390 g が得られ、このものを精製するために、シリカゲル 9.0 g 上でクロマトグラフィーにかけた。ヘキサン/トルエン (1:1) 及びトルエンで溶離し、帯黄色油 2.35 g が得られ、このものは -10°C で結晶化した。この溶液を -10°C に冷却して少量のエタノールから、一定の融点になるまで結晶化させ、沈殿した結晶から母液を分離した (例えばデカントーション、ビベット操作または冷フィルターを過す沪液による)。次にこのものを高真空下 (0.01 ミリバール) で一定重量になるまで乾燥した。2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリルの無色の結晶 (または無色の油) を得た；融点 18.2°C。

出発物質として用いた2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミドは次の如くして製造することができた：

実施例1に従つて得られた2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボン酸7.4g (3.00ミリモル)を実施例1に述べた如くして塩化チオニル6.8gで酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを除去した後、酸塩化物をジクロロメタン100mlで希釈し、この溶液を搅拌し且つ冷却しながら、アンモニアガスで飽和した無水ジクロロメタン200mlの溶液に漏下した。追加のアンモニアガスを更に2時間導入し、この混合物を真空中で蒸発乾固させ、水200mlで処理し、30分間振盪し、沈殿物を吸引別し、水で洗浄し、そして乾燥した。粗製の2-ベンチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド7.66gが得られた。

メチルアミノ)ビリジン0.20g (1.637ミリモル)を加え、5℃に冷却した後、搅拌しながら固体のジシクロヘキシルカルボジアミド2.48g (1.202ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。2℃で1時間そして室温で1.25時間後、沈殿物を吸引別し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。溶液を真空中で蒸発させ、粗製の6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステルを得た；融点5.04℃、透明点8.6-3℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボニトリル；融点3.6.5℃；

2-ヘプチル-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-6-カルボキシアミド；融点13.3.5～13.3.9℃。

#### 実施例1-1

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 (実施例5に従つて製造したもの) 2.10g (1.0ミリモル)を無水塩化メチレン30mlに溶解し、無水塩化メチレン20ml中の4-ベンチルトランス-シクロヘキサン-1-オール1.87g (1.1ミリモル)の溶液で処理した。次いで、4-(ジ

デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステルを得た；融点5.04℃、透明点8.6-3℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた：

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4-ベンチル-1-シクロヘキシルエステル；融点6.2.2～6.5.4℃；透明点10.9.3℃。

#### 実施例1-2

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸 (実施例5に従つて製造したもの) 0.952g (3.99ミリモル)を、トランス-4-ヒドロキシシクロヘキサン-1-カルボニトリル0.500g (3.99ミリモル)及び4-(ジメチルアミノ)ビリジン0.081g (0.663ミリモル)と共に、無水塩化メチレン18mlに溶解し、次にこの溶液

ーシアノー-1-シクロヘキシル-カルボジイミド。

## 実施例13

実施例5に従つて得られた粗製の6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸を精製するため、また対応する6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを有利に製造することができた：

粗製の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸3.144g(1.25ミリモル)を実施例5に述べた方法と同様にして酸塩化物に転化した。過剰量の塩化チオニルを真空中で除去した後、粗製の酸塩化物を無水塩化メチレン15mlに溶解し、無水塩化メチレン3.5ml中のアニリン2.56g(27.5ミリモル)の冷却された溶液に搅拌しながら滴下し、アニリン塩酸塩の沈殿が直ちに生じた。室温で2.5時間搅拌した後、この混合物を水50mlで処理し、塩化メチレンで完全に

した浴液にジシクロヘキシル-カルボジイミド0.992g(4.801ミリモル)を加えた。短時間後に、ジシクロヘキシル尿素が分離し始めた。20℃で1時間そして室温で1.25時間後、沈殿物を吸引沪別し、塩化メチレン及びヘキサンで逆抽出した。浴液を真空中で蒸発させ、粗製の6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-モノシアノ-シクロヘキシルエステル1.831gが得られ、このものを精製するため、シリカゲル50g上でクロマトグラフィーにかけた。トルエン及びトルエン/0.5%または1%アセトンで分離し、物質1.240gが得られ、このものを一定の融点及び透明点になるまでアセトン/ヘキサンから再結晶し、そして高真空中(0.01ミリバール)で一定の重複になるまで乾燥した。融点103.3℃の無色の結晶として、6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸トランス-4

抽出した。有機抽出液を水で洗浄し、硫酸ナトリウム上で乾燥し、浴液を真空中で除去した。粗製の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドの結晶性強度を例えれば一定の融点になるまで且つガスクロマトグラフィーにおいて不純物が消滅するまでエタノールから再結晶した。かくして純粹で無色の6-ベンチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリドを得た：融点177.9～178.6℃。

上記同様の方法で次の化合物を製造することができた。

6-メチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド：融点188.2～189.4℃；

6-エチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド：融点189.4～190.8℃；

6-ブロモルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド：融点194.5～196.3℃；

6-ブチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド：融点185.7～186.7℃；

6-ヘプチルトランス-デカリン-2-カルボン酸アニリド：融点171.9～173.0℃。

このアニリドを加水分解によつて、例えはエチレンクリコール中の水酸化カリウムによつて沸点で加水分解し、次いで酸性にして、純粹な6-アルキルトランス-デカリン-2-カルボン酸に転化することができた。

特許出願人 エフ・ホフマンーラ・ロシュ・ウント・コンバニー・アクチエングゼルシャフト

代理人 弁理士 小田島 平吉

第1頁の続き

特開昭57- 54130(22)

④Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	序内整理番号
C 07 C 62/08		7188-4H
63/49		6526-4H
63/68		6526-4H
69/013		6556-4H
69/017		6556-4H
103/19		7375-4H
103/22		7375-4H
103/26		7375-4H
121/46		7731-4H
121/60		7731-4H
121/75		7731-4H
153/07		7142-4H
C 09 K 3/34		7229-4H
G 02 F 1/13		7448-2H
G 09 F 9/00		6865-5C

優先権主張 ②1981年5月27日③スイス(C  
H)④3482/81-5

⑦発明者 マルティン・シャツト  
スイス国4411ゼルティスベルク  
・リースラーシュトラーセ77  
⑦発明者 アロイス・ヴィリガー  
スイス国バーゼル・イムエツテ  
インガーホーフ5